



FR 00/02666

REC'D 24 OCT 2000

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 AOUT 2000

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa  
N° 55 -1328

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

<b>DATE DE REMISE DES PIÈCES</b> 20.09.99 <b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b> 9912247 <b>DÉPARTEMENT DE DÉPÔT</b> 75 <b>DATE DE DÉPÔT</b> 30 SEP 1999		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 09	
<b>2 DEMANDE</b> Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <b>Établissement du rapport de recherche</b> <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non <b>Titre de l'invention</b> (200 caractères maximum) Alliage à base de Zirconium et procédé de fabrication de composant pour assemblage de combustible nucléaire en un tel alliage		<b>n° du pouvoir permanent</b> JFo/EV/BFF990213 <b>références du correspondant</b> 01 44 63 41 11 <b>date</b> <b>3 DEMANDEUR (S)</b> n° SIREN code APE-NAF Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination 1° / FRAMATOME 2° / COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES 3° / CEZUS Forme juridique Société anonyme Société anonyme Société anonyme Nationalité (s) Françaises Adresse (s) complète (s) 1° / Tour Framatome - 1, place de la Coupole 92400 COURBEVOIE 2° / 2, rue Paul Dautier - 78141 VELIZY-VILLACOUBLAY 3° / Tour Manhattan - 6, place de l'Iris - 92400 COURBEVOIE Pays FRANCE FRANCE FRANCE En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>	
<b>4 INVENTEUR (S)</b> Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée		<b>5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b> <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission	
<b>6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE</b> pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande			
<b>7 DIVISIONS</b> antérieures à la présente demande n° date n° date			
<b>8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (nom et qualité du signataire) M. FRECHÉDE 92-1093 CABINET PLASSERAUD		<b>SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION</b> <b>SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI</b>	

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9912247

**TITRE DE L'INVENTION :**

Alliage à base de Zirconium et procédé de fabrication de composant pour  
assemblage de combustible nucléaire en un tel alliage

Les Demanderesses : 1° / FRAMATOME  
2° / COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES  
3° / CEZUS

Ayant pour Mandataire :  
LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

Cabinet PLASSERAUD  
84, rue d'Amsterdam  
75440 PARIS CEDEX 09

**DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S)** (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

1° / CHARQUET Daniel  
c/o CEZUS  
Centre de Recherche d'Ugine  
73400 UGINE CEDEX  
France

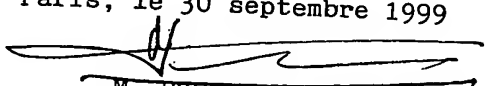
2° / MARDON Jean-Paul  
27A, rue André Lassagne  
69300 CALUIRE  
France

3° / SENEVAT Jean  
11, avenue Bertie  
44250 SAINT-BREVIN-LES-PINS  
France

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Paris, le 30 septembre 1999

  
M. FRECHEDE  
92-1093

**CABINET PLASSERAUD**

ALLIAGE A BASE DE ZIRCONIUM ET PROCEDE DE FABRICATION DE  
COMPOSANT POUR ASSEMBLAGE  
DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE EN UN TEL ALLIAGE

5 La présente invention concerne les alliages à base de zirconium destinés à constituer des composants pour assemblage de combustible nucléaire utilisables dans les réacteurs nucléaires à eau légère tels que les gaines de crayon de combustible nucléaire ou les tubes guides  
10 d'assemblage, ou même des produits plats tels que des plaquettes de grille.

Elle trouve une application particulièrement importante, bien que non exclusive, dans le domaine de la fabrication de tubes de gainage pour les crayons de combustible destinés à ceux des réacteurs à eau sous pression  
15 dans lesquels les risques de corrosion sont particulièrement élevés par suite d'une teneur forte en lithium et éventuellement de risques d'ébullition, ainsi que dans celui des feuillards utilisés pour les composants de structure des assemblages de combustible de tels réacteurs.  
20 Elle propose également un procédé de fabrication de tels composants.

La demande de brevet PCT FR99/00737 propose un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés inévitables, 0,03 à 0,25% au total de  
25 fer d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe constitué du chrome et du vanadium d'autre part, ayant 0,8 à 1,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à  
30 35 ppm de soufre et moins de 50 ppm de silicium, le rapport entre la teneur en fer d'une part, la teneur en chrome ou en vanadium d'autre part, étant comprise entre 0,5 et 30.

L'invention est fondée sur des constatations faites par les inventeurs au cours d'une étude systématique des phases  
35 intermétalliques et des formes cristallographiques de ces phases qui apparaissent lorsque l'on fait varier les

teneurs relatives en fer et en niobium alors que les teneurs en étain, soufre et oxygène sont décrites dans la demande mentionnée plus haut. Elle est également fondée sur la constatation, faite expérimentalement, que la nature et la forme cristallographique des phases intermétalliques contenant du zirconium, du fer et du niobium, ont une influence importante sur la résistance à la corrosion dans divers environnements.

En particulier il a été constaté que la présence de composés à structure cristalline à maille cubique à faces centrées, obtenue grâce à une proportion de fer par rapport au niobium suffisante pour conduire à la présence de  $(Zr Nb)_4 Fe_2$ , aux dépens du composé  $Zr (Nb, Fe)_2$  à maille hexagonale et de la phase  $\beta Nb$  qui prédominent aux rapports élevés Nb/Fe, améliore notablement la corrosion en milieu fortement lithié, tel que celui qui existe au début d'un cycle de fonctionnement de certains réacteurs à eau sous pression. En revanche, la présence de la phase à maille cubique à faces centrées en trop grande quantité dégrade légèrement la tenue à la corrosion en milieu aqueux.

La présente invention vise notamment à fournir un alliage permettant d'arriver à des composants dont la composition peut être adaptée de façon optimale aux conditions d'utilisation prévues et dont la composition n'est pas de nature à gêner de façon excessive les étapes de fabrication.

Dans ce but, l'invention propose notamment un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer, 0,8% à 2,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport R entre la teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium, étant inférieur à 3.

Le choix du rapport  $R = (Nb - 0,5 \%) / (Fe + Cr + V)$  résulte de la constatation que la phase à maille cubique à faces centrées apparaît dès que la relation entre la teneur en Fe (plus en Cr et V s'ils sont présents) et la teneur en Nb est telle que R soit inférieur à un seuil qui dépend légèrement des teneurs en autres éléments et de la température mais est au plus de 3.

L'invention propose également un procédé de fabrication d'un tube suivant lequel :

10 - on constitue une barre en un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer, 0,8% à 2,3 % de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et  
15 moins de 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport entre la teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium, est inférieur à 3,

- on trempe à l'eau la barre après chauffage entre  
20 1000°C et 1200°C ;

- on file une ébauche après chauffage à une température entre 600°C et 800°C ;

- on lamine à froid, en au moins deux passes, ladite ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C ; et  
25

- on effectue un traitement thermique final entre 560°C et 620°C, l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.

Le traitement thermique final laisse le tube à l'état  
30 recristallisé, favorable à la résistance au fluage, sans modification de la nature des phases. L'ajout de chrome et/ou de vanadium, qui se substitue au fer et au niobium dans la phase hexagonale, permet de contrôler la proportion entre les deux phases hexagonale et cubique à faces

centrées.

L'alliage peut également être utilisé pour constituer des éléments plats. Ils seront également utilisés à l'état recristallisé et peuvent être fabriqués par la séquence  
5 suivante : on constitue une ébauche en un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en plus des impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer, 0,8% à 2,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport R entre la teneur en niobium moins  
10 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium, étant inférieur à 3,

on lamine à froid, en au moins trois passes, l'ébauche  
15 avec des traitements thermiques intermédiaires et un traitement thermique final,

l'un de ces traitements thermiques intermédiaires ou un traitement thermique préalable avant la première passe de laminage à froid étant effectué pendant une durée longue d'au  
20 moins 2 heures à une température inférieure à 600°C, et

tous les traitements thermiques éventuels qui suivent le traitement long et, en particulier le traitement final de recristallisation, étant effectués à une température inférieure à 620°C.

L'invention propose également l'application de  
25 l'alliage ci-dessus à la constitution de composants de réacteur nucléaire à eau sous pression contenant initialement moins de 5 ppm de lithium. Bien que cette teneur diminue ensuite rapidement, par suite de sa consommation pour ajuster le pH du réfrigérant, il peut  
30 être important d'éviter une corrosion initiale rapide.

L'existence des composés intermétalliques due à la présence de fer en quantité suffisante, y compris celle de  $Zr(Nb, Fe)_2$ , diminue la quantité des précipités de niobium  
35 en phase  $\beta$  défavorables à la corrosion en milieu lithié,



mais aussi la teneur en niobium de la solution solide et donne ainsi une résistance satisfaisante à la corrosion uniforme à une température aux environs de 400°C, représentative de celle qui règne dans des réacteurs.

5        La présence de chrome et/ou de vanadium en remplacement très partiel du fer dans les précipités inter-métalliques de type  $Zr (Nb, Fe, Cr, V)_2$  n'a pas d'influence marquée sur la corrosion à 400°C car il y a simplement substitution du  
10       chrome et/ou vanadium au fer et/ou du niobium dans le composé intermétallique, au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en chrome. La tenue améliorée à la corrosion à 400°C reste acquise surtout si la somme Fe+Cr (plus vanadium éventuellement) est d'au moins 0,03 %.

15       En résumé, un alliage du genre ci-dessus, utilisé à l'état recristallisé pour augmenter sa tenue au fluage biaxé des tubes et à l'aptitude à l'emboutissage des tôles présente des caractéristiques ajustables par réglage du rapport fer/niobium, mais toujours favorables à :

- 20       - une résistance élevée à la corrosion en milieu aqueux à haute température, éventuellement lithié, d'autant plus élevée dans ce dernier cas que l'on adopte une teneur en fer élevée, autorisée par une teneur en Nb élevée et avec un rapport fer/niobium dépassant 0,3,
- 25       - une résistance élevée au fluage grâce à la présence d'étain qui reste à une très faible teneur et, grâce au dopage par l'oxygène, à une teneur inférieure à 2000 ppm qui n'a alors pas d'effet néfaste sur la résistance à la corrosion.

30       Dans les réacteurs actuels, les plages ci-après sont particulièrement intéressantes comme alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés inévitables :

- Nb : 0,8 % à 1,1 % en poids
- Fe : 0,3 % à 0,35 % en poids

- Sn : 0,15 % à 0,20 % en poids
- Cr et/ou V : 0,01 à 0,1 % en poids
- O<sub>2</sub> : entre 1000 et 1600 ppm
- S : entre 5 et 35 ppm
- 5 - C : moins de 100 ppm

10 Les caractéristiques ci-dessus ainsi que d'autres apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, de modes particuliers de réalisation, donnés à titre d'exemple non limitatif. La description se réfère aux dessins qui l'accompagnent, dans lesquels :

15 - la figure 1 est un diagramme ternaire montrant les composés intermétalliques et microstructures qui apparaissent pour divers domaines de composition, pour une teneur de 0,2 % en étain, à une température comprise entre 560°C et 620°C;

- la figure 2 montre à grande échelle une fraction du diagramme ;

20 - la figure 3 montre des résultats d'essais de corrosion en milieu lithié sur des échantillons à teneurs variables en fer et en niobium.

25 Les teneurs en carbone et en oxygène étaient sensiblement identiques pour tous les échantillons et étaient inférieures aux valeurs maximales données plus haut. La teneur en étain était de 0,2 % et la teneur en soufre de 10 ppm.

30 Les échantillons ont été fabriqués par des opérations thermo-métallurgiques à une température ne dépassant pas 620°C, tout traitement dépassant cette valeur au-delà de l'opération de filage réduisant la résistance à la corrosion à chaud.

Le diagramme ternaire de la figure 1 fait apparaître, pour des rapports Fe/Nb inférieurs à 0,3 environ, l'existence d'une zone dans laquelle coexistent la

phase  $\alpha\text{Zr}$  (à l'exclusion de la phase  $\beta\text{Zr}$  qui est très défavorable du point de vue de la résistance à la corrosion), les précipités de phase  $\beta\text{Nb}$  et la phase intermétallique  $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$  qui a une structure hexagonale.

5 Pour un rapport  $\text{Fe}/\text{Nb}$  élevé, et cela jusqu'à une teneur en niobium de l'ordre de 50 %, supérieure de plus d'un ordre de grandeur aux teneurs utilisées, apparaît également le composé  $(\text{Zr},\text{Nb})_4\text{Fe}_2$ , qui est cubique à face centrée. La phase  $\beta\text{Nb}$  ne disparaît complètement que pour un rapport  
10  $\text{Fe}/\text{Nb}$  de l'ordre de 0,6.

Il est apparu, comme on le verra plus loin, qu'une teneur élevée en niobium est très favorable à la résistance à la corrosion en eau lithiée.

Pour faire coexister les phases cubique et hexagonale,  
15 un rapport  $\text{Fe}/\text{Nb}$  plus élevé que 0,3 sera favorable en respectant la relation  $(\text{Nb}-0,5 \text{ \%})/(\text{Fe}+\text{Cr}+\text{V}) > 2,5$ .

Une étude précise du diagramme ternaire pour les teneurs faibles en Fe et Nb montre que la teneur de Nb en solution solide évolue avec la teneur en Fe, à Nb constant.

20 Dès que la teneur en Fe dépasse 60 - 70 ppm pour l'alliage selon la présente invention, on voit apparaître la forme  $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$  hexagonale qui se substitue à la phase  $\beta\text{Nb}$  pour un rapport en poids  $\text{Nb}/\text{Fe}$  sensiblement égal à 2,3.

Apparaît ensuite le composé  $(\text{Zr},\text{Nb})_4\text{Fe}_2$  cubique à faces  
25 centrées, correspondant à  $\text{Nb}/\text{Fe}$  sensiblement égal à 0,6.

Cette phase cubique à faces centrées  $(\text{Zr},\text{Nb})_4\text{Fe}_2$  commence à apparaître pour :

1 % Nb	entre 0,29 et 0,44 % Fe
1,5 % Nb	entre 0,49 et 0,66 % Fe
30 2 % Nb	au-delà de 0,78 % Fe

Le diagramme montre qu'en augmentant simultanément la teneur en Nb et en Fe, on obtient une densité d'intermétalliques plus élevée, ce qui est favorable à la corrosion en milieu lithié.

5 L'influence des teneurs en Fe et en Nb apparaît mieux sur la figure 3 qui donne la prise de poids d'échantillons d'alliage après maintien de 84 jours dans l'eau à une température de 360°C contenant 70 ppm de lithium ; la prise de poids d'un échantillon de Zircaloy 4 dans les mêmes conditions a été de 35,96 mg/dm<sub>2</sub>.

On voit immédiatement l'intérêt de la présence simultanée d'une teneur élevée en niobium et en fer et du respect de la condition exposée plus haut.

## REVENDECATIONS

- 5 1. Alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en plus des impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer, 0,8% à 2,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport entre la teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium, étant inférieur à 3.
- 10 2. Alliage suivant la revendication 1, contenant également 0,8 % à 1,1 % en poids de niobium, 0,3 % à 0,35 % en poids de fer, 0,15 % à 0,20 % en poids d'étain, 0,01 à 0,1 % en poids de chrome et/ou de vanadium, entre 1000 et 1600 ppm d'oxygène, entre 5 et 35 ppm de soufre et moins de 100 ppm de carbone.
- 15 3. Alliage suivant la revendication 1, à 1000-1600 ppm d'oxygène.
- 20 4. Tube de gainage en alliage suivant la revendication 1, 2 ou 3, à l'état recristallisé.
- 25 5. Produit plat en alliage suivant la revendication 1, 2 ou 3, à l'état recristallisé.
- 30 6. Application de l'alliage suivant l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, à la constitution de composants de réacteur nucléaire à eau sous pression contenant initialement moins de 5 ppm de lithium.
- 35 7. Procédé de fabrication de tubes destinés à constituer la totalité ou la partie externe d'une gaine de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide pour assemblage de combustible nucléaire, caractérisé en ce que :  
on constitue une barre en un alliage à base de

zirconium contenant également en poids, en dehors  
des impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer, 0,8% à  
2,3 % de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins  
de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone,  
5 de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 0,25 % au total  
de chrome et/ou de vanadium, le rapport entre la  
teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer,  
complétée éventuellement par la teneur en chrome  
et/ou en vanadium, étant inférieur à 3 ;  
10 on trempe à l'eau la barre après chauffage entre  
1000°C et 1200°C ;  
on file une ébauche après chauffage de 600°C à  
800°C ;  
15 on lamine à froid, en au moins deux passes, ladite  
ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements  
thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C ; et  
on effectue un traitement thermique final entre  
560°C et 620°C, l'ensemble des traitements  
thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou  
20 sous vide.

FIG.1.

